

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241318

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 4/658
10/00

識別記号

MFG

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 4/658
10/00

MFG

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平8-46048

(22) 出願日

平成8年(1996)3月4日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 鈴木 俊寛

東京都府中市西原町三丁目17番10号

(72) 発明者 古橋 裕之

神奈川県横浜市港南区芹ヶ谷五丁目25番1-114号

(72) 発明者 今井 正文

神奈川県横浜市保土ヶ谷区今井町412番地の5 ヴィルヌーブ保土ヶ谷417号

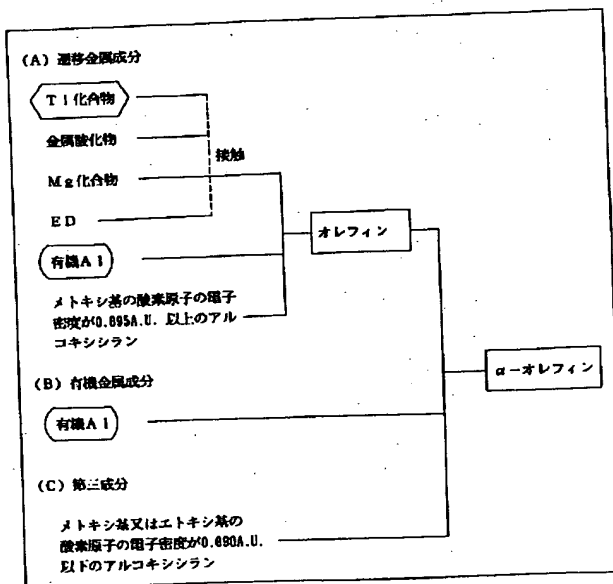
(74) 復代理人 弁理士 三好 秀和 (外4名)

(54) 【発明の名称】 広い分子量分布を有するポリオレフィンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マグネシウム担持型触媒と有機珪素化合物を組み合わせた重合触媒を用いる広い分子量分布を有するポリオレフィンの製造法の提供。

【解決手段】 (A) (a) 金属酸化物、Mg、Ti、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分とする固体成分、(b) 有機Al化合物及び(c) メトキシ基の酸素原子の電子密度が0.695 A. U. (アトムックユニット) 以上のメトキシ基含有有機珪素化合物の存在下オレフィンを予備重合して得られる固体触媒成分、(B) 有機Al化合物並びに(C) メトキシ基又はエトキシ基の酸素原子の電子密度が0.690 A. U. 以下のメトキシ基又はエトキシ基含有有機珪素化合物の存在下、 α -オレフィンを重合する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(E)並びに(F)からなる重合触媒の存在下、 α -オレフィンを重合することからなる広い分子量分布を有するポリオレフィンの製造方法。

(A) 下記(B)、(C)及び(D)の存在下、オレフィンを予備重合して得られる固体触媒成分

(B) 金属酸化物、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分とする固体成分

(C) 有機アルミニウム化合物

(D) メトキシ基を有し、かつ量子化学計算で算出した該メトキシ基の酸素原子の電子密度が0.695 A. U. (アトムックユニット)以上の有機珪素化合物

(E) 有機アルミニウム化合物

(F) メトキシ基及びエトキシ基から選ばれるアルコキシ基を有し、かつ量子化学計算で算出した該アルコキシ基の最も炭素数の少ないアルコキシ基の酸素原子の電子密度が0.690 A. U. (アトムックユニット)以下の有機珪素化合物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、広い分子量分布を有するポリオレフィン、特にポリプロピレンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マグネシウム化合物にチタン成分を担持した、いわゆるマグネシウム担持型触媒成分に、第三成分としての有機珪素化合物を組み合わせた重合触媒は、プロピレン等の α -オレフィンの重合において、高活性かつ高立体規則性を示すことが知られている。

【0003】しかし、この重合触媒を用いて得られるポリプロピレンは、三塩化チタン系重合触媒を用いて得られるポリプロピレンに比べ、分子量分布が狭いという特徴があり、従って、このポリプロピレンは射出成形等の加工性に劣るという問題がある。

【0004】ポリマーの成形加工性を改良するには、ポリマーの分子量分布を拡げることが有効手段であり、オレフィンを多段重合して各段で異なる分子量のポリオレフィンを製造し、全体としてポリオレフィンの分子量分布を拡げる方法が、一般に行われている。しかし、この方法はプロセス面、経済面において不利である。

【0005】又、マグネシウム担持型触媒成分に組み合わせる第三成分に、特定構造を有する化合物を用いる試みもなされているが(特開平5-331233号公報)、該化合物の合成が複雑であり、コスト高となると共に、オレフィンの重合時に分子量調節剤としての水素を多量使用する必要があるという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、マグネシウム担持型触媒成分と第三成分としての有機珪素化合物を

組み合わせた重合触媒を用いてポリオレフィンを製造する方法において、広い分子量分布を有するポリオレフィンを簡易に製造し得る方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、重合触媒の第三成分として用いられるアルコキシ基含有の有機珪素化合物の構造とその酸素原子の電子密度に着目し、その違いが触媒作用にどう機能するかの研究を続けた結果、触媒活性、得られるポリオレフィンの粒子性状等を向上させるために通常行われる触媒成分の予備重合時に有機珪素化合物を用い、かつその有機珪素化合物は、オレフィンの本重合時に用いられる有機珪素化合物と酸素原子の電子密度が異なるものとすることにより、本発明の目的が達成し得ることを見出して、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、下記(A)、(E)並びに(F)からなる重合触媒の存在下、 α -オレフィンを重合することからなる広い分子量分布を有するポリオレフィンの製造方法を要旨とする。

20 【0009】(A) 下記(B)、(C)及び(D)の存在下、オレフィンを予備重合して得られる固体触媒成分

(B) 金属酸化物、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分とする固体成分

(C) 有機アルミニウム化合物

(D) メトキシ基を有し、かつ量子化学計算で算出した該メトキシ基の酸素原子の電子密度が0.695 A. U. (アトムックユニット)以上の有機珪素化合物

(E) 有機アルミニウム化合物

30 (F) メトキシ基及びエトキシ基から選ばれるアルコキシ基を有し、かつ量子化学計算で算出した該アルコキシ基の最も炭素数の少ないアルコキシ基の酸素原子の電子密度が0.690 A. U. (アトムックユニット)以下の有機珪素化合物

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明で用いられる固体触媒成分の調製法について説明する。

【0011】【固体触媒成分】

固体成分

40 本発明で用いられる重合触媒の一成分である固体触媒成分(以下、成分Aという。)を調製する際に用いられる固体成分(以下、成分Bという。)は、金属酸化物、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分とするが、このような成分は通常金属酸化物、マグネシウム化合物、チタン化合物及び電子供与性化合物、更に前記各化合物がハロゲンを有しない化合物の場合は、ハロゲン含有化合物を、それぞれ接触することにより調製される。

【0012】(1) 金属酸化物

50 本発明で用いられる金属酸化物は、元素の周期律表第I

I族～第IV族の元素の群から選ばれる元素の酸化物であり、それらを例示すると、 B_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO_2 等が挙げられる。これらの中でも B_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 が望ましく、特に SiO_2 が望ましい。更に、これら金属酸化物を含む複合酸化物、例えば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO 等も使用し得る。

【0013】これら金属酸化物の形状は通常粉末状のものが用いられる。粉末の大きさ及び形状等の形体は、得られるオレフィン重合体の形体に影響を及ぼすことが多いので、適宜調節することが望ましい。金属酸化物は、使用に当って被毒物質を除去する目的等から可能な限り高温で焼成し、更に大気と直接接しないように取扱うのが望ましい。

【0014】(2) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物は、一般式 MgR^1R^2 で表わされる。式中、 R^1 及び R^2 は同一か異なる炭化水素基、 OR^1 基(R^1 は炭化水素基)、ハロゲン原子を示す。より詳細には、 R^1 及び R^2 の炭化水素基としては、炭素数1～20個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基が、 OR^1 基としては、 R^1 が炭素数1～12個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基が、ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素、弗素等が挙げられる。

【0015】それら化合物の具体例を以下に示すが、化学式において、Me:メチル、Et:エチル、Pr:プロピル、Bu:ブチル、He:ヘキシル、Oct:オクチル、Ph:フェニル、cyHe:シクロヘキシルをそれぞれ示す。

【0016】 $MgMe_2$ 、 $MgEt_2$ 、 $Mg i-P r_2$ 、 $MgBu_2$ 、 $MgHe_2$ 、 $MgOct_2$ 、 $MgEtBu$ 、 $MgPh_2$ 、 $MgcyHe_2$ 、 $Mg(OMe)_2$ 、 $Mg(OEt)_2$ 、 $Mg(Obu)_2$ 、 $Mg(OHe)_2$ 、 $Mg(OOct)_2$ 、 $Mg(OPh)_2$ 、 $Mg(OCyHe)_2$ 、 $EtMgCl$ 、 $BuMgCl$ 、 $HeMgCl$ 、 $i-BuMgCl$ 、 $t-BuMgCl$ 、 $PhMgCl$ 、 $PhCH_2MgCl$ 、 $EtMgBr$ 、 $BuMgBr$ 、 $PhMgBr$ 、 $BuMgI$ 、 $EtOMgCl$ 、 $BuOMgCl$ 、 $HeOMgCl$ 、 $PhOMgCl$ 、 $EtOMgBr$ 、 $BuOMgBr$ 、 $EtOMgI$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 MgI_2 。

【0017】上記マグネシウム化合物は、成分Bを調製する際に、金属マグネシウム又はその他のマグネシウム化合物から調製することも可能である。その一例として、金属マグネシウム、ハロゲン化炭化水素及び一般式 $X_nM(OR)_{m-n}$ のアルコキシ基含有化合物[式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20個の炭化

水素基又は該炭化水素基のハロゲン原子置換基、Mは硼素、炭素、アルミニウム、珪素又は燐原子、Rは炭素数1～20個の炭化水素基、mはMの原子価、 $m>n\geq 0$ を示す。]を接触させる方法が挙げられる。

【0018】該アルコキシ基含有化合物の一般式のX及びRの炭化水素基としては、メチル(Me)、エチル(Et)、プロピル(Pr)、i-プロピル(i-Pr)、ブチル(Bu)、i-ブチル(i-Bu)、ヘキシル(He)、オクチル(Oct)等のアルキル基、シクロヘキシル(cyHe)、メチルシクロヘキシル等のシクロアルキル基、アリル、プロベニル、ブテニル等のアルケニル基、フェニル(Ph)、トリル、キシリル等のアリール基、フェネチル、3-フェニルプロピル等のアルアルキル基等が挙げられる。これらの中でも、特に炭素数1～10個のアルキル基が望ましい。以下、アルコキシ基含有化合物の具体例を挙げる。

【0019】① Mが炭素の場合の化合物

式 $C(OR)_4$ に含まれる $C(OMe)_4$ 、 $C(OEt)_4$ 、 $C(Obu)_4$ 、 $C(Oi-Bu)_4$ 、 $C(OHe)_4$ 、 $C(OOct)_4$ 、式 $XC(OR)_3$ に含まれる $HC(OMe)_3$ 、 $HC(OEt)_3$ 、 $HC(OPr)_3$ 、 $HC(Obu)_3$ 、 $HC(OHe)_3$ 、 $HC(OPh)_3$ 、 $MeC(OMe)_3$ 、 $MeC(OEt)_3$ 、 $EtC(OMe)_3$ 、 $EtC(OEt)_3$ 、 $cyHeC(OEt)_3$ 、 $PhC(OMe)_3$ 、 $PhC(OEt)_3$ 、 $CH_2ClC(OEt)_3$ 、 $MeCHBrC(OEt)_3$ 、 $MeCHClC(OEt)_3$ 、 $ClC(OMe)_3$ 、 $ClC(OEt)_3$ 、 $ClC(Oi-Bu)_3$ 、 $BrC(OEt)_3$ 、式 $X_2C(OR)_2$ に含まれる $MeCH(OMe)_2$ 、 $MeCH(OEt)_2$ 、 $CH_2(OMe)_2$ 、 $CH_2(OEt)_2$ 、 $CH_2ClCH(OEt)_2$ 、 $CHCl_2CH(OEt)_2$ 、 $CCl_3CH(OEt)_2$ 、 $CH_2BrCH(OEt)_2$ 、 $PhCH(OEt)_2$ 等が挙げられる。

【0020】② Mが珪素の場合の化合物

式 $Si(OR)_4$ に含まれる $Si(OMe)_4$ 、 $Si(OEt)_4$ 、 $Si(Obu)_4$ 、 $Si(Oi-Bu)_4$ 、 $Si(OHe)_4$ 、 $Si(OOct)_4$ 、 $Si(OPh)_4$ 、式 $XSi(OR)_3$ に含まれる $HSi(OEt)_3$ 、 $HSi(Obu)_3$ 、 $HSi(OHe)_3$ 、 $HSi(OPh)_3$ 、 $MeSi(OMe)_3$ 、 $MeSi(OEt)_3$ 、 $MeSi(Obu)_3$ 、 $EtSi(OEt)_3$ 、 $PhSi(OEt)_3$ 、 $EtSi(OPh)_3$ 、 $ClSi(OMe)_3$ 、 $ClSi(OEt)_3$ 、 $ClSi(Obu)_3$ 、 $ClSi(OPh)_3$ 、 $BrSi(OEt)_3$ 、式 $X_2Si(OR)_2$ に含まれる $Me_2Si(OMe)_2$ 、 $Me_2Si(OEt)_2$ 、 $Et_2Si(OEt)_2$ 、 $MeClSi(OEt)_2$ 、 $CH_2Cl_2SiH(OEt)_2$ 、 CCl_3Si

その具体例としては、酢酸クロリド、酢酸ブロミド、酢酸アイオダイド、プロピオン酸クロリド、酪酸クロリド、酪酸ブロミド、酪酸アイオダイド、ピバリン酸クロリド、ピバリン酸ブロミド、アクリル酸クロリド、アクリル酸ブロミド、アクリル酸アイオダイド、メタクリル酸クロリド、メタクリル酸ブロミド、メタクリル酸アイオダイド、クロトン酸クロリド、マロン酸クロリド、マロン酸ブロミド、コハク酸クロリド、コハク酸ブロミド、グルタル酸クロリド、グルタル酸ブロミド、アジピン酸クロリド、アジピン酸ブロミド、セバシン酸クロリド、セバシン酸ブロミド、マレイン酸クロリド、マレイン酸ブロミド、フマル酸クロリド、フマル酸ブロミド、酒石酸クロリド、酒石酸ブロミド、シクロヘキサンカルボン酸クロリド、シクロヘキサンカルボン酸ブロミド、1-シクロヘキサンカルボン酸クロリド、2-ジカルボン酸モノクロリド、シス-4-メチルシクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ジブロミド、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、p-トルイル酸クロリド、p-トルイル酸ブロミド、p-アニス酸クロリド、p-アニス酸ブロミド、 α -ナフトエ酸クロリド、ケイ皮酸クロリド、ケイ皮酸ブロミド、フタル酸ジクロリド、フタル酸ジブロミド、イソフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジブロミド、テレフタル酸ジクロリド、ナフタル酸ジクロリド等が挙げられる。又、アジピン酸モノメチルクロリド、マレイン酸モノメチルクロリド、マレイン酸モノエチルクロリド、フタル酸モノブチルクロリドのようなジカルボン酸のモノアルキルハロゲン化物も使用し得る。

【0030】アルコール類は、一般式 $R^4 OH$ で表わされる。一般式において、 R^4 は炭素数1~12個のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルアルキルである。その具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、アリルアルコール、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、p-ターシャリーブチルフェノール等である。

【0031】エーテル類は、一般式 $R^5 OR^6$ で表わされる。一般式において、 R^5 、 R^6 は炭素数1~12個のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルアルキルであり、 R^5 と R^6 は同じでも異なってもよい。その具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジ-2-エチルヘキシルエーテル、ジアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、エチルフェニルエーテル等である。

【0032】成分Bの調製法としては、

①金属酸化物(成分1)、マグネシウム化合物(成分2)、チタン化合物(成分3)及び電子供与性化合物(成分4)をその順序に接触させる、

②成分1と成分2を接触させた後、成分4と成分3をその順序に接触させる、

③成分1と成分2を接触させた後、成分3と成分4を同時に接触させる、

④成分2と成分3を接触させた後、成分4と成分1をその順序に接触させる、

⑤成分2と成分4を接触させた後、成分3と成分1をその順序に接触させる、

⑥成分2、成分3及び成分4を同時に接触させ後、成分1を接触させる

等の方法が採用し得る。又、成分3を接触させる前にハロゲン含有化合物と接触させることもできる。

【0033】ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン含有アルコール、水素-珪素結合を有するハロゲン化珪素化合物、周期表第IIIIa族、IVa族、Va族のハロゲン化物(以下、「金属ハライド」という。)等が挙げられる。

【0034】ハロゲン化炭化水素としては、炭素数1~12個の飽和又は不飽和の脂肪族、脂環式及び芳香族炭化水素のモノ及びポリハロゲン置換体を使用される。それら化合物の具体的な例は、脂肪族化合物では、メチルクロリド、メチルブロミド、メチルアイオダイド、メチレンクロリド、メチレンブロミド、メチレンアイオダイド、クロロホルム、プロモホルム、ヨードホルム、四塩化炭素、四臭化炭素、四沃化炭素、エチルクロリド、エチルブロミド、エチルアイオダイド、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブロモエタン、1, 2-ジヨードエタン、メチルクロロホルム、メチルプロモホルム、メチルヨードホルム、1, 1, 2-トリクロロエチレン、1, 1, 2-トリブロモエチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエチレン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、ヘキサプロモエタン、n-プロピルクロリド、1, 2-ジクロロプロパン、ヘキサクロロプロピレン、オクタクロロプロパン、デカプロモブタン、塩素化パラフィン等が挙げられ、脂環式化合物では、クロロシクロプロパン、テトラクロロシクロペンタン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、ヘキサクロロシクロヘキサン等が挙げられ、芳香族化合物では、クロロベンゼン、プロモベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサプロモベンゼン、ベンゾトリクロリド、p-クロロベンゾトリクロリド等が挙げられる。これらの化合物は、一種のみならず二種以上用いてもよい。

【0035】ハロゲン含有アルコールとしては、一分子中に一個又は二個以上の水酸基を有するモノ又は多価アルコール中の、水酸基以外の任意の一個又は二個以上の水素原子がハロゲン原子で置換された化合物が用いられ

る。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、弗素原子が挙げられるが、塩素原子が望ましい。

【0036】それら化合物を例示すると、2-クロロエタノール、1-クロロ-2-プロパノール、3-クロロ-1-プロパノール、1-クロロ-2-メチル-2-プロパノール、4-クロロ-1-ブタノール、5-クロロ-1-ペンタノール、6-クロロ-1-ヘキサノール、3-クロロ-1, 2-プロパンジオール、2-クロロシクロヘキサノール、4-クロロベンズヒドロール、

(m, o, p)-クロロベンジルアルコール、4-クロロカテコール、4-クロロ-(m, o)-クレゾール、6-クロロ-(m, o)-クレゾール、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェノール、クロロヒドロキノン、2-ベンジル-4-クロロフェノール、4-クロロ-1-ナフトール、(m, o, p)-クロロフェノール、p-クロロ- α -メチルベンジルアルコール、2-クロロ-4-フェニルフェノール、6-クロロチモール、4-クロロレゾルシン、2-プロモエタノール、3-プロモ-1-プロパノール、1-プロモ-2-プロパノール、1-プロモ-2-ブタノール、2-プロモ-p-クレゾール、1-プロモ-2-ナフトール、6-プロモ-2-ナフトール、(m, o, p)-プロモフェノール、4-プロモレゾルシン、(m, o, p)-フルオロフェノール、p-ヨードフェノール：2, 2-ジクロロエタノール、2, 3-ジクロロ-1-プロパノール、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール、3-クロロ-1-(α -クロロメチル)-1-プロパノール、2, 3-ジプロモ-1-プロパノール、1, 3-ジプロモ-2-プロパノール、2, 4-ジプロモフェノール、2, 4-ジプロモ-1-ナフトール：2, 2, 2-トリクロロエタノール、1, 1, 1-トリクロロ-2-プロパノール、 β , β , β -トリクロロ-tert-ブタノール、2, 3, 4-トリクロロフェノール、2, 4, 5-トリクロロフェノール、2, 4, 6-トリプロモフェノール、2, 3, 5-トリプロモ-2-ヒドロキシトルエン、2, 3, 5-トリプロモ-4-ヒドロキシトルエン、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、 α , α , α -トリフルオロ-m-クレゾール、2, 4, 6-トリヨードフェノール：2, 3, 4, 6-テトラクロロフェノール、テトラクロロヒドロキノン、テトラクロロビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールA、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェノール、テトラフルオロレゾルシン等が挙げられる。

【0037】水素-珪素結合を有するハロゲン化珪素化合物としては、 HSiCl_3 、 H_2SiCl_2 、 H_3SiCl 、 $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiCl}_2$ 、 $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ 、 $\text{H}(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{SiCl}_2$ 、 $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiCl}_2$ 、 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ 、 $\text{H}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{SiCl}$ 、 $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}$ 、

$\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiCl}$ 、 $\text{H}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{SiCl}$ 、 $\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{SiCl}$ 等が挙げられる。

【0038】金属ハライドとしては、B、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb、Biの塩化物、弗化物、臭化物、ヨウ化物が挙げられ、特に BCl_3 、 BBr_3 、 BI_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 GaCl_3 、 GaBr_3 、 InCl_3 、 TlCl_3 、 SiCl_4 、 SnCl_4 、 SbCl_5 、 SbF_5 等が好適である。

【0039】成分1、成分2、成分3及び成分4、更に必要に応じて接触させることのできるハロゲン含有化合物との接触は、不活性媒体の存在下、又は不存在下、混合攪拌するか、機械的に共粉碎することによりなされる。接触は40~150°Cの加熱下で行うことができる。

【0040】不活性媒体としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が使用し得る。

【0041】本発明における成分Bの望ましい調製法は、特開昭58-162607号公報、同55-94909号公報、同55-115405号公報、同57-108107号公報、同61-21109号公報、同61-174204号公報、同61-174205号公報、同61-174206号公報、同62-7706号公報等に開示されている方法が挙げられる。より詳細には、

① 金属酸化物とマグネシウムジアルコキシドとの反応生成物を、電子供与性化合物及び4価のハロゲン化チタンと接触させる方法（特開昭58-162607号公報）、

② 無機酸化物とマグネシウムヒドロカルビルハライド化合物との反応生成物を、ルイス塩基化合物及び四塩化チタンと接触させる方法（特開昭55-94909号公報）、

③ シリカ等の多孔質担体とアルキルマグネシウム化合物との反応生成物を、チタン化合物と接触させる前に電子供与性化合物及びハロゲン化珪素化合物と接触させる方法（特開昭55-115405号公報、同57-108107号公報）、

④ 金属酸化物、アルコキシ基含有マグネシウム化合物、オルト位にカルボキシル基を持つ芳香族多価カルボン酸若しくはその誘導体及びチタン化合物を接触させる方法（特開昭61-174204号公報）、

⑤ 金属酸化物、アルコキシ基含有マグネシウム化合物、水素-珪素結合を有する珪素化合物、電子供与性化合物及びチタン化合物を接触させる方法（特開昭61-174205号公報）、

⑥ 金属酸化物、アルコキシ基含有マグネシウム化合

物、ハロゲン元素若しくはハロゲン含有化合物、電子供与性化合物及びチタン化合物を接触させる方法（特開昭61-174206号公報）、

⑦ 金属酸化物、ジヒドロカルビルマグネシウム及びハロゲン含有アルコールを接触させることによって得られる反応生成物を、電子供与性化合物及びチタン化合物と接触させる方法（特開昭61-21109号公報）、

⑧ 金属酸化物、ヒドロカルビルマグネシウム及びヒドロカルビルオキシ基含有化合物（前記アルコキシ基含有化合物に相当）を接触させることによって得られる固体をハロゲン含有アルコールと接触させ、更に電子供与性化合物及びチタン化合物と接触させる方法（特開昭62-7706号公報）である。これらの内でも④～⑧の方法が、特に⑦、⑧の方法が望ましい。

【0042】上記のようにして成分Bは調製されるが、成分Bは必要に応じて前記の不活性媒体で洗浄してもよく、更に乾燥してもよい。

【0043】有機アルミニウム化合物

有機アルミニウム化合物（以下、成分Cという。）は、一般式、 $R^n \cdot AlX_{3-n}$ （但し、 R^n はアルキル基又はアリール基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基又は水素原子を示し、nは $1 \leq n \leq 3$ の範囲の任意の数である。）で示される化合物であり、例えばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムモノハライド、モノアルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、ジアルキルアルミニウムモノアルコキシド及びジアルキルアルミニウムモノハイドライド等の炭素数1ないし18個、好ましくは炭素数2ないし6個のアルキルアルミニウム化合物又はその混合物若しくは錯化合物が特に好ましい。

【0044】具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムモノハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジプロミド、エチルアルミニウムジプロミド、エチルアルミニウムジアイオダイド、イソブチルアルミニウムジクロリド等のモノアルキルアルミニウムジハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；ジメチルアルミニウム*

成分 D

*ムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジプロピルアルミニウムエトキシド、ジイソプロピルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムモノアルコキシド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムモノハイドライドが挙げられる。これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが、特にトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが望ましい。

【0045】有機珪素化合物

有機珪素化合物（以下、成分Dという。）は、メトキシ基を有し、かつ量子化学計算で算出した該メトキシ基の酸素原子の電子密度が0.695 A. U.（アトムックユニット）以上、望ましくは0.695～0.740 A. U.の化合物である。

【0046】成分Dは、一般式 $SiR^8R^9R^{10}R^{11}$ で表わされる。該式において、 $R^8 \sim R^{11}$ は同一か異なる炭素数1～12個の炭化水素基又は OR^{12} であり、その内の少なくとも一つは OR^{12} である。 $R^8 \sim R^{11}$ の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アルアルキル基が挙げられる。

【0047】又、 OR^{12} の R^{12} は、炭素数1～10個の炭化水素基であり、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アルアルキル基が挙げられる。そして、 OR^{12} は、その少なくとも一つは、 R^{12} がメチル基であるメトキシ基である。

【0048】ここで、酸素原子の電子密度を算出する量子化学計算は、分子軌道法プログラムであるMOPAC [アメリカ、インディアナ大学内にある化学用の各種プログラムの普及を目的とする非営利機関であるQCPE（量子化学プログラム交換機構）から購入]のMNDO法（半経験的分子軌道法式の一種）[ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ 99巻、4899頁、4907頁（1977年）；同100巻、3607頁、（1978年）]によるものである。計算は、例えばDEC社（ディジタル イクイップメント コーポレーション）製のVAX 11/785等を用いて行われる。

【0049】上記の要件を満たす成分Dの具体例を、メトキシ基の酸素原子の電子密度と共に、下記に列挙する。

【表1】

成分 D	電子密度 (A. U.)
ト-ブトキシシクロペンチルジメトキシシラン	0.6986
シクロヘキシルメチルジメトキシシラン	0.6956

13	14
t-ブチルメチルジメトキシシラン	0.7092
i-プロピル-tert-ブチルジメトキシシラン	0.7041
ジ-tert-ブチルジメトキシシラン	0.7300
ジ-tert-アミルジメトキシシラン	0.7223
s-ブトキシシクロペンチルジメトキシシラン	0.6975
t-ブトキシ-tert-ブチルジメトキシシラン	0.7010
s-ブトキシシクロヘキシルジメトキシシラン	0.7041
ジシクロペンチルジメトキシシラン	0.6995
t-ブトキシ-3-シクロペンテニルジメトキシシラン	0.6986
i-プロポキシシクロヘキシルジメトキシシラン	0.7011
t-アミルオキシメチルジメトキシシラン	0.6968

【0050】予備重合

本発明における予備重合は、固体成分（成分B）を、有機アルミニウム化合物（成分C）及び有機珪素化合物（成分D）の存在下、オレフィンと接触させることによりなされる。

【0051】オレフィンとしては、エチレンの他、 α -オレフィン、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が使用されるが、エチレン及びプロピレンが望ましく、特にプロピレンが望ましい。

【0052】予備重合は、前記の不活性媒体の存在下で行うのが望ましい。予備重合は、通常100℃以下の温度、望ましくは-30℃～+50℃、更に望ましくは-20℃～+15℃の温度で行われる。重合方法としては、バッチ式、連続式のいずれでもよく、又二段以上の多段で行ってもよい。多段で行う場合、重合条件をそれぞれ変え得ることは当然である。

【0053】成分Cは、予備重合系での濃度が10～500ミリモル/リットル、望ましくは30～200ミリモル/リットルになるように用いられ、又成分B中のチタン1グラム原子当り、1～50,000モル、望ましくは2～1,000モルとなるように用いられる。成分Dは、予備重合系での濃度が5～1,000ミリモル/リットル、望ましくは10～200ミリモル/リットルになるように用いられる。予備重合により成分B中にポリオレフィンが取り込まれるが、そのポリマー量を成分B1g当り0.1～200g、特に0.5～50gとするのが望ましい。

【0054】上記のようにして調製された固体触媒成分*40



0～0.690A.U.の化合物である。

等を例示できる。

【0059】有機珪素化合物

有機珪素化合物（成分F）としては、メトキシ基及びエトキシ基から選ばれるアルコキシ基を有し、かつ量子化学計算で算出した該アルコキシ基の最も炭素数の少ないアルコキシ基の酸素原子の電子密度が0.690A.

U.（アトムックユニット）以下、望ましくは0.66

*（成分A）は、前記の不活性媒体で希釈或いは洗浄することができるが、成分Aの保存劣化を防止する観点からは、特に洗浄するのが望ましい。洗浄後、必要に応じて乾燥してもよい。又、成分Aを保存する場合は、出来るだけ低温で保存するのが望ましく、-50℃～+30℃、特に-20℃～+5℃の温度範囲が推奨される。

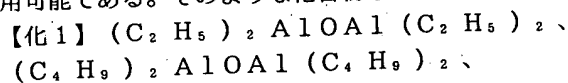
【0055】 $[\alpha$ -オレフィンの重合方法]本発明の α -オレフィンの重合は、上記の成分A、有機アルミニウム化合物（成分E）及び有機珪素化合物（成分F）からなる重合触媒の存在下、行われる。

【0056】有機アルミニウム化合物

有機アルミニウム化合物（成分E）としては、前記成分Aを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物（成分C）の中から選ばれる。それらの中でもトリアルキルアルミニウム、特に、トリエチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムが好ましい。

【0057】又、トリアルキルアルミニウムは、その他の有機アルミニウム化合物、例えば、工業的に入手しやすいジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムハイドライド又はこれらの混合物若しくは錯化合物等と併用することができる。

【0058】又、酸素原子や窒素原子を介して2個以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物も使用可能である。そのような化合物としては、例えば



【0060】成分Fは、一般式 $SiR^{13}R^{14}R^{15}R^{16}$ で表わされる。該式において、 $R^{13} \sim R^{16}$ は同一か異なる炭素数1～12個の炭化水素基又は OR^{17} であり、その内の少なくとも一つは OR^{17} である。 $R^{13} \sim R^{16}$ の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アルアル

キル基が挙げられる。

【0061】又、OR¹⁷のR¹⁷は、炭素数1～10個の炭化水素基であり、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アルアルキル基が挙げられる。そして、OR¹⁷は、その少なくとも一つは、R¹⁷がメチル基又はエチル基であるメトキシ基又はエトキシ基である。

*
成 分 F

	電子密度 (A. U.)
テトラエトキシシラン	0.6762
メチルトリエトキシシラン	0.6845
n-プロピルトリエトキシシラン	0.6872
n-ブチルトリエトキシシラン	0.6846
フェニルトリエトキシシラン	0.6850
ジn-ブチルジエトキシシラン	0.6803
t-ブチルメチルジエトキシシラン	0.6799
シクロヘキシルメチルジエトキシシラン	0.6756
ジn-ブトキシジエトキシシラン	0.6880
n-プロポキシメチルジエトキシシラン	0.6807
ジs-ブトキシ-n-プロピルメトキシシラン	0.6801
ジn-ブトキシ-n-プロピルメトキシシラン	0.6794

【0064】 α -オレフィンの重合

α -オレフィンの重合は、上記成分A、成分E及び成分Fからなる重合触媒の存在下、行われる。重合触媒におけるそれら各成分の使用割合は、成分Eが、成分A中のチタン1グラム原子当り、通常1～2，000グラムモル、特に20～500グラムモルとするのが望ましい。又、成分Eと成分Fの比率は、成分F1モルに対して成分Eがアルミニウムとして0.1～40グラム原子、好ましくは1～25グラム原子の範囲である。

【0065】 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。これらの中でもプロピレンが望ましい。

【0066】 α -オレフィンの重合反応は、気相、液相のいずれでもよく、液相で重合させる場合は、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性化炭化水素中及び液状モノマー中で行うことができる。重合温度は、通常-80℃～+150℃、好ましくは40～120℃の範囲である。重合圧力は、例えば1～6.0気圧でよい。又、得られる重合体の分子量の調節は、水素若しくは他の公知の分子量調節剤を存在せしめることにより行われる。更に、重合反応は多段で行うことも可能であり、その際各段での重合体の分子量を変えれば、最終重合体の分子量分布をより広げることができる。

【0067】

【実施例】本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。なお、例におけるパーセント(%)は特に断ら

*【0062】なお、酸素原子の電子密度は、前記成分Dの時と同様にして算出されるものである。

【0063】上記の要件を満たす成分Fの具体例を、メトキシ基又はエトキシ基の酸素原子の電子密度と共に、下記に列挙する。

【表2】

ない限り重量による。

【0068】MFRの測定は、ASTM D-1238に従って測定した。

【0069】ポリマー中の立体規則性成分の割合を示すn-ヘプタン不溶分(以下、HIと略称する。)は、改良ソックスレー抽出器で沸騰n-ヘプタンにより6時間抽出した後のポリマーの残存率である。

【0070】分子量分布の尺度であるMw/Mn(重量平均分子量/数平均分子量)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)(ウオーターズ社製150-C型)を用い、測定温度135℃、測定溶媒オルトジクロロベンゼンを用いて測定した。

【0071】(実施例1)

(a) 固体成分(成分B)の調製

滴下ロート及び攪拌機を取り付けた200mlのフラスコを窒素ガスで置換し、このフラスコに、酸化珪素(D AVISON社製、商品名G-952)を窒素気流中にて200℃で2時間、更に700℃で5時間焼成したものを5g及びn-ヘプタンを40ml入れた。更にn-ブチルエチルマグネシウムの20% n-ヘプタン溶液(テキサスアルキルズ社製、商品名MAGALA、BEM)20mlを加え、90℃で1時間攪拌した。

【0072】上記懸濁液を0℃に冷却した後、これにテトラエトキシシラン11.2gを20mlのn-ヘプタンに溶解した溶液を滴下ロートから3.0分掛けて滴下した。滴下終了後、2時間掛けて50℃に昇温し、50℃で1時間攪拌を続けた。反応終了後、デカンテーションにより上澄液を除去し、生成した固体を60mlのn-ヘプタンにより室温で洗浄し、更にデカンテーションに

より上澄液を除去した。このn-ヘプタンによる洗浄処理を更に4回行った。

【0073】上記固体に、50mlのn-ヘプタンを加えて懸濁液とし、これに2, 2, 2-トリクロロエタノール8.0gを10mlのn-ヘプタンに溶解した溶液を、滴下ロートから25℃において15分掛けて滴下した。滴下終了後、25℃で30分間攪拌を続けた。反応終了後、室温において、60mlのn-ヘプタンにて2回、60mlのトルエンにて3回それぞれ洗浄して固体成分を得た。

【0074】上記の固体成分に、n-ヘプタン10ml及び四塩化チタン40mlを加え、90℃迄昇温し、n-ヘプタン5mlに溶解したフタル酸ジ-n-ブチル0.6gを5分間掛けて添加した。その後、115℃に昇温し、2時間反応させた。90℃に昇温した後、デカンテーションにより上澄液を除き、n-ヘプタン70mlで2回洗浄を行った。更に、n-ヘプタン15mlと四塩化チタン40mlを加え、115℃で2時間反応させた。反応終了後、得られた固体物質を60mlのn-ヘキサンにて室温で8回洗浄を行った。次いで、減圧下室

温にて1時間乾燥を行い、成分Bを得た。

【0075】(b) 予備重合

窒素置換して充分に乾燥させた200mlのフラスコに、窒素ガス雰囲気下、上記で得られた成分B 2.5g及びn-ヘキサン100mlを入れ、攪拌しながら0℃に冷却した。次いで、攪拌下、トリエチルアルミニウムを5ミリモル、t-ブトキシシクロペンチルジメトキシシラン(メトキシ基の酸素原子の電子密度: 0.6986 A. U.) を0.5ミリモル入れた。同温度で10分間攪拌を続けた後、プロピレンガスを連続的に供給した。プロピレンの消費量が7.5gになった時点で供給を止めた。攪拌終了後、80mlのヘキサンにてデカンテーションによる洗浄を5回行い、固体触媒成分(成分A)のスラリーを得た。

【0076】(c) プロピレンの重合

窒素ガスにて置換した1.5リットルのオートクレーブに、上記成分Aのスラリー(成分Aとして80mg、成分Bとして20mg)、トリエチルアルミニウム0.4ミリモル及びテトラエトキシシラン(酸素原子の電子密度: 0.6762 A. U.) 0.08ミリモルを入れた。次いで、水素ガス70ml、液体プロピレン1,000mlを圧入した後、70℃に昇温し、同温度で1時間プロピレンの重合を行った。重合終了後、未反応のプロピレンをバージし、70℃にて1時間、減圧乾燥することにより、ポリプロピレンパウダー210gを得た。

【0077】得られたポリプロピレンパウダーの分子量分布(Mw/Mn)は7.9であり、非常に広い分子量分布を有することが分かった。又、MFRは3.0g/10分、HIは96.7%であった。

【0078】(実施例2) 予備重合時に用いたt-ブト

キシシクロペンチルジメトキシシランの代りに、ジシクロペンチルジメトキシシラン(酸素原子の電子密度: 0.6995 A. U.)を用いた以外は、実施例1と同様にして予備重合及びプロピレンの重合を行い、ポリプロピレンパウダー203gを得た。得られたポリプロピレンパウダーのMw/Mnは、8.2であり、MFRは2.3g/10分であった。

【0079】(比較例1) 予備重合時に用いたt-ブトキシシクロペンチルジメトキシシランの代りに、テトラエトキシシランを用いた以外は、実施例1と同様にして予備重合及びプロピレンの重合を行い、ポリプロピレンパウダー195gを得た。得られたポリプロピレンパウダーのMw/Mnは、4.7であり、MFRは3.5g/10分であった。この結果から、予備重合時に、本発明に係る特定のシラン化合物を使用しないと、分子量分布の広いポリプロピレンが得られないことが分かる。

【0080】(比較例2) 予備重合時に用いたt-ブトキシシクロペンチルジメトキシシランの代りに、t-ブチルメチルジエトキシシラン(酸素原子の電子密度: 0.6799 A. U.)を用いた以外は、実施例1と同様にして予備重合及びプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンパウダーのMw/Mnは、4.5であった。この結果から、予備重合時に、本発明に係る特定のシラン化合物を使用しないと、分子量分布の広いポリプロピレンが得られないことが分かる。

【0081】(実施例3) プロピレンの重合時に用いたテトラエトキシシランの代りに、n-プロピルトリエトキシシラン(酸素原子の電子密度: 0.6872 A. U.)を用いた以外は、実施例1と同様にして予備重合及びプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンパウダーのMw/Mnは、7.2であった。

【0082】(比較例3) プロピレンの重合時に、n-プロピルトリエトキシシランを用いなかった以外は、実施例3と同様にして予備重合及びプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンパウダーのMw/Mnは、4.6であり、実施例3で得られたポリプロピレンパウダーに比べて、狭い分子量分布であることが分かる。

【0083】(実施例4~7) 予備重合時に、t-ブトキシシクロペンチルジメトキシシランの代りに表3に示す成分Dを、プロピレンの重合時に、テトラエトキシシランの代りに表3に示す成分Fをそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして予備重合及びプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンパウダーのMw/Mnを表3に示した。

【0084】(比較例4~7) 予備重合時に、成分Dを使用しないか、表3に示す成分Dを使用した以外は、実施例3と同様にして予備重合及びプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンパウダーのMw/Mnを表3に示した。表3から明らかなように、いずれの場合

も実施例4～7と比較して、分子量分布が狭いことが分かる。

【0085】(比較例8)プロピレンの重合時に用いたテトラエトキシシランの代りに、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン(酸素原子の電子密度:0.6956 A. U.)を用いた以外は、実施例2と同様にして、予備重合及びプロピレンの重合を行った。得られたポリプロピレンパウダーのMn/Mwは4.9であり、実施例2で得られたポリプロピレンパウダーに比べて、狭い分子量分布であることが分かる。

【0086】(実施例8)

(a) 固体成分(成分B)の調製

窒素で置換した100mlの4ツ口フラスコに、無水塩化マグネシウム4.76g、デカン25ml及び2-エチルヘキサノール23.2mlを加え、130℃で2時間加熱反応を行い、均一溶液とした。この溶液中に無水フタル酸1.11gを添加し、130℃にて更に1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた後、得られた均一溶液を室温迄冷却した。

【0087】別に準備した500mlの4ツ口フラスコに、実施例1で用いた酸化珪素9.51g及び四塩化チタン200mlを添加し、-20℃に冷却した後、上記の均一溶液を1時間に亘って全量滴下した。次いで、この混合液の温度を4時間掛けて110℃に昇温し、その温度に達したところでフタル酸ジイソブチル2.68mlを添加し、同温度で2時間攪拌保持した。反応終了

後、熱濾過にて固体部を採取し、200mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、110℃で2時間加熱反応を行った。

【0088】反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカン及びヘキサンにて、洗浄液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなる迄、十分に洗浄し、成分Bを調製した。

【0089】(b) 予備重合及びプロピレンの重合
上記で得られた成分Bを、実施例1と同様にして予備重合して成分Aを得た。得られた成分Aを使用して実施例1と同様にプロピレンの重合を行い、ポリプロピレンパウダー146gを得た。得られたポリプロピレンパウダーのMw/Mnは、7.4であり、MFRは4.3g/10分であった。

【0090】(比較例9) 予備重合時に、*t*-ブトキシシクロペンチルジメトキシシランを使用しなかった以外は、実施例8と同様にして予備重合及びプロピレンの重合を行い、ポリプロピレンパウダー143gを得た。得られたポリプロピレンパウダーのMw/Mnは、4.5であり、MFRは5.8g/10分であった。この結果からも、予備重合時に、本発明に係る特定のシラン化合物を使用しないと、分子量分布が広いポリプロピレンが得られないことが分かる。

【0091】

【表3】

例No.	有機珪素化合物(成分D)		有機珪素化合物(成分F)		Mw/Mn
	化合物名	電子密度(A.U.)	化合物名	電子密度(A.U.)	
実施例4	<i>t</i> -ブトキシシクロペンチルジメトキシシラン	0.6986	<i>n</i> -ブチルトリエトキシシラン	0.6846	7.8
比較例4	メチルトリエトキシシラン	0.6845	同上	同上	4.6
実施例5	<i>s</i> -ブトキシシクロペンチルジメトキシシラン	0.6975	テトラエトキシシラン	0.6762	8.0
比較例5	使用しない	—	同上	同上	4.5
実施例6	<i>t</i> -ブチルメチルジメトキシシラン	0.7092	フェニルトリエトキシシラン	0.6850	7.3
比較例6	<i>n</i> -ブチルトリエトキシシラン	0.6846	同上	同上	4.8
実施例7	<i>i</i> -プロポキシシクロヘキシルジメトキシシラン	0.7011	<i>j</i> <i>s</i> -ブトキシ- <i>n</i> -プロピルメトキシシラン	0.6801	7.0
比較例7	<i>n</i> -プロポキシメチルジエトキシシラン	0.6807	同上	同上	5.7

【0092】

【発明の効果】本発明の方法により、分子量分布が広く、高立体規則性のポリオレフィン、特にポリプロピレンを高収率で製造することができる。又、 α -オレフィン

の重合時に分子量調節剤としての水素の使用量を大巾に減少することができる

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を示すフローチャート図である。

【図1】

